

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 81100438.1

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 08 L 69/00**  
**C 08 K 5/00**

(22) Anmeldetag: 22.01.81

(30) Priorität: 05.02.80 DE 3004017

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
26.08.81 Patentblatt 81/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT

(71) Anmelder: BAYER AG  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen  
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Schmidt, Manfred, Dr.  
1020 North-Third-Street  
New Martinsville West Virginia(US)

(72) Erfinder: Wank, Joachim, Ing.-grad.  
Zuelpicher Strasse 7  
D-4047 Dormagen(DE)

(72) Erfinder: Reese, Eckart, Dr.  
Aggerstrasse 22  
D-4047 Dormagen(DE)

(72) Erfinder: Fraitag, Dieter, Dr.  
Hasenheide 10  
D-4150 Krefeld 1(DE)

(72) Erfinder: Wangermann, Klaus, Dr.  
Bethelstrasse 50  
D-4150 Krefeld(DE)

(54) Synergistisch wirksame Stoffgemische und ihre Verwendung zur antistatischen Ausrüstung von Polycarbonatformmassen.

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind synergistisch wirksame Stoffgemische, ihre Verwendung zur antistatischen Ausrüstung von Polycarbonatformmassen, insbesondere von Polycarbonatfolien, sowie entsprechend antistatisch ausgerüstete Polycarbonatformmassen, insbesondere antistatisch ausgerüstete Polycarbonatfolien.

**EP 0 034 265 A2**

BAYER AKTIENGESellschaft

5090 Leverkusen, Bayerwerk

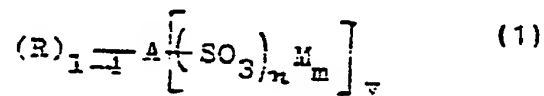
Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen PS-by-c

Synergistisch wirksame Stoffgemische und ihre Verwendung  
zur antistatischen Ausrüstung von Polycarbonatformmassen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind synergistisch wirksame Stoffgemische bestehend aus

- A) 0,1 bis 1 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,3 bis 0,8 Gew.-Teilen an Alkali- oder Erdalkalisalzen von
- 5 A1) einer monomeren aromatischen Sulfonsäure der allgemeinen Formel (1)



mit

- A Arylrest mit 1-4 aromatischen Ringen,
- 10 R C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkenyl,

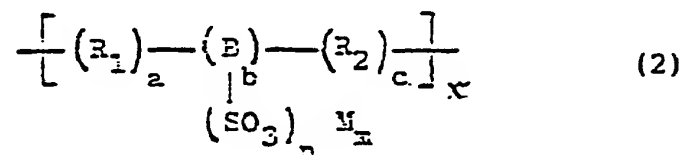
- 2 -

M Alkalimetall und  $m = n = 1$ ,

M Erdalkalimetall und  $m = 1, n = 2$ ,

y eine ganze Zahl von 1 bis 4, oder

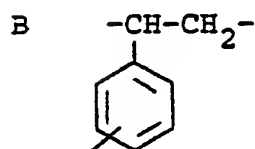
5 A2) einer polymeren aromatischen (Poly)-sulfonsäure  
der allgemeinen Formel (2)



mit

$R_1$   $C_2$ - $C_6$ -Alkylen,

10  $R_2$   $R_1$  oder ein von  $R_1$  unterschiedlicher  $C_2$ - $C_6$ -  
Alkylenrest,



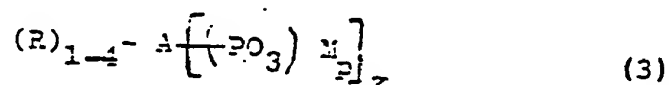
M,n,m entsprechend der Bedeutung der Formel (1),

a,b,c ganze Zahlen  $\geq 1$  mit der Maßgabe, daß  
 $b = 3$  bis 30 und  $a + b + c = 100$ ,

- 3 -

x eine Zahl der Größe, daß das polymere Salz ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittelmolekulargewicht)  $\bar{M}_w$  von 800 bis  $10^6$  besitzt, oder

- 5 A3) einer monomeren aromatischen Phosphonsäure der allgemeinen Formel (3)



mit

A, R entsprechend der Bedeutung der Formel (1)

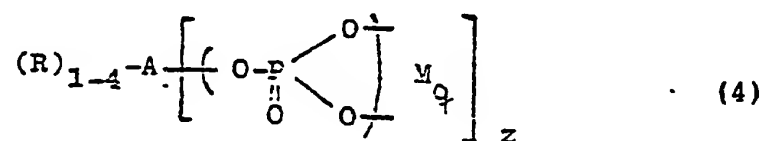
10 M Alkalimetall und  $p = 2$

M Erdalkalimetall und  $p = 1$ ,

z 1 oder 2, oder

- A4) eines monomeren sauren aromatischen Phosphorsäureesters der allgemeinen Formel (4)

15



mit

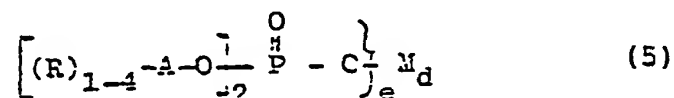
- 4 -

A,R,z entsprechend der Bedeutung der Formel (3)

M Alkalimetall und  $q = 2$ ,

M Erdalkalimetall und  $q = 1$  oder

- 5 A5) eines monomeren sauren aromatischen Phosphorsäure-  
esters der allgemeinen Formel (5)



mit

A,R entsprechend der Bedeutung der Formel (1),

M Alkalimetall und  $d = e = 1$ ,

- 10 M Erdalkalimetall mit  $d = 1$  und  $e = 2$ ,

und

B) 0,05 bis 0,5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,2 bis 0,4  
Gew.-Teilen an Verbindungen von

- 15 B1) N-Alkyl-, N-Aryl-phthalimiden oder Bisphthalimiden,  
oder

- B2) neutralen  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkylestern aliphatischer  $C_4$ - $C_{18}$ -Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren, oder
- B3) neutralen  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkylestern aromatischer  $C_6$ - $C_{12}$ -Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser erfindungsgemäßen Gemische zur antistatischen Aus-  
rüstung von Polycarbonatformmassen, insbesondere von  
Polycarbonatfolien und ganz besonders von Polycarbonat-  
extrusionsfolien.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polycarbonat-  
formmassen, insbesondere Polycarbonatfolien und ganz be-  
sonders Polycarbonatextrusionsfolien mit einem Gehalt von  
0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 Gew.-% bis  
0,8 Gew.-%, an Alkalisalzen oder Erdalkalisalzen gemäß  
15 Komponente A) und von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, vor-  
zugsweise von 0,2 Gew.-% bis 0,4 Gew.-%, an Verbindungen  
gemäß Komponente B), wobei die Gewichtsprozente sich je-  
weils auf Gesamtgewicht aus Polycarbonat plus Komponente  
A) plus Komponente B) beziehen und wobei die Komponenten  
20 A) und B) die eingangs definierte Bedeutung des syner-  
gistisch wirksamen Stoffgemischs haben. Gemäß deutscher  
Patentanmeldung P 29 31 172.6 (Le A 19 826) werden die  
unter A) subsummierten Alkali- und Erdalkalisalze als  
interne Antistatika für Polycarbonatfolien verwendet.
- 25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch den  
kombinierten Einsatz der Salze gemäß A) mit den Ver-  
bindungen gemäß B) die Wirksamkeit der Alkalisalze  
und Erdalkalisalze gemäß A) so erhöht wird, daß bei-  
spielsweise bereits durch verminderte Mengen der anti-

statisch wirksamen Alkali- und Erdalkalisalze permanent antistatisch ausgerüstete Polycarbonatextrusionsfolien erhalten werden. Gleichzeitig wird dadurch eine Minderung des mechanischen Eigenschaftsniveaus, wie etwa der Zugfestigkeit, der Polycarbonatextrusionsfolie vermieden.

Eine Folie besitzt definitionsgemäß dann permanent antistatisches Verhalten, wenn die beispielsweise gemäß der DIN-Vorschrift 53486 erfolgte elektrostatische Aufladung der Folienoberfläche einen Wert von  $< 100$  V/cm ergibt und eine Halbwertszeit  $t_H$  der Entladung nicht mehr meßbar wird (untere Meßgrenze: ca. 4 sec.).

Bei Polycarbonatslösungsfolien wird durch die Alkali- und Erdalkalisalze gemäß deutscher Patentanmeldung P 29 31 172.6 (Le A 19 826) bereits ab einer Additivmenge von  $\geq 0,07$  Gew.-% (bezogen auf Gesamtmenge des Polycarbonatgemischs) permanent antistatisches Verhalten erreicht (vergleiche Beispiele 3 und 4 der deutschen Patentanmeldung P 29 31 172.6 (Le A 19 826)). Bei Polycarbonatextrusionsfolien ist jedoch eine Menge von  $\geq 2,0$  Gew.-% dieser Alkali- oder Erdalkalisalze notwendig, um permanent antistatisches Polycarbonatfolienmaterial zu erhalten.

Derartig hohe Additivmengen können jedoch bereits das mechanische Eigenschaftsniveau wie beispielsweise die Zugfestigkeit und die Reißdehnung von Polycarbonatextrusionsfolien insbesondere bei dünnen Foliendicken verschlechtern; sie verschlechtern außerdem Transparenz oder Transluzenz des Folienmaterials. Für viele Anwendungszwecke wie beispielsweise für die Herstellung antistatischer mit Glasfasern oder Glaskugeln gefüllter

Polycarbonatstreulichtfolien ist es jedoch notwendig, eine Verminderung der Transluzenz oder eine Verminderung der Zugfestigkeit zu vermeiden.

Demgegenüber zeigen die erfindungsgemäßen Polycarbonat-  
5 folien keine wesentlichen Veränderungen ihrer elektrischen Eigenschaftswerte, insbesondere ihrer antistatischen Eigenschaften, unter Witterungs- oder mechanischer Beeinflussung.

Polycarbonatformmassen sind solche auf Basis aromatischer  
10 thermoplastischer Polycarbonate.

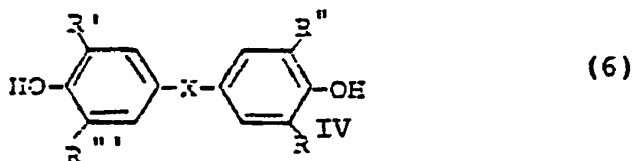
Unter aromatischen thermoplastischen Polycarbonaten im Sinne dieser Erfindung werden Homopolycarbonate und Copolycarbonate verstanden, denen z.B. ein oder mehrere der folgenden Bisphenole zugrundeliegen:

- 15 Hydrochinon,  
Resorcin,  
Dihydroxydiphenyle,  
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,  
Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,  
20 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,  
Bis-(hydroxyphenyl)-ether,  
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,  
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,  
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,  
25  $\alpha, \alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole,



sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen. Diese und weitere geeignete aromatische Dihydroxyverbindungen sind z.B. in den US-Patentschriften 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 und 2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956, 2 211 977, der französischen Patentschrift 1 156 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964" beschrieben.

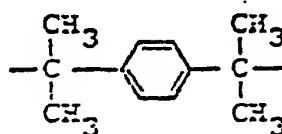
Bevorzugte Bisphenole sind die der Formel (6)



in der

R' bis R<sup>IV</sup> gleich oder verschieden sind und H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Cl oder Br bedeuten und in der

X eine Bindung, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>-Cycloalkylen, C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>-Cycloalkyliden, -SO<sub>2</sub>- oder



ist.

Beispiele für diese Bisphenole sind:

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl
- 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan
- 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
- 5 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
- $\alpha, \alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol
- 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan
- 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan
- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan
- 10 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan
- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon
- 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
- 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
- $\alpha, \alpha'$ -Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diiso-
- 15 propylbenzol
- 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan
- 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Besonders bevorzugte Bisphenole sind z.B.:

- 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan
- 20 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan
- 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan
- 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan
- 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan

- 25 Bevorzugte aromatische Polycarbonate sind solche,  
denen ein oder mehrere der als bevorzugt genannten  
Bisphenole zugrundeliegen. Besonders bevorzugt werden  
Copolycarbonate, denen 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan  
und eines der anderen als besonders bevorzugt genannten

Bisphenole zugrundeliegen. Besonders bevorzugt sind weiterhin Polycarbonate allein auf Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan.

- 5 Die aromatischen Polycarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so z.B. nach dem Schmelzesterungsverfahren aus Bisphenolen und Diphenylcarbonat und dem Zweiphasengrenzflächenverfahren aus Bisphenolen und Phosgen, wie es in der oben genannten Literatur beschrieben ist.
- 10

Die aromatischen Polycarbonate können auch durch den Einbau geringer Mengen an Polyhydroxyverbindungen, z.B. 0,05-2,0 Mol-% (bezogen auf die eingesetzten Bisphenole), verzweigt sein. Polycarbonate dieser Art

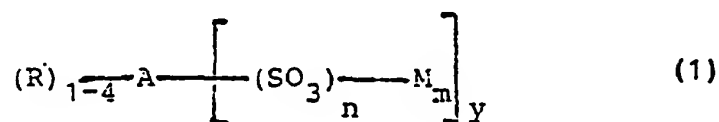
15 sind z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 533, 1 595 762, 2 116 974, 2 113 347, der britischen Patentschrift 1 079 821 und in der US-Patentschrift 3 544 514 beschrieben. Einige der verwendeten Polyhydroxyverbindungen sind beispielsweise

20 Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4, 6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4, 6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]

25 propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan und 1,4-Bis-(4',4"-dihydroxy-triphenyl-methyl)-benzol.

Die aromatischen-thermoplastischen Polycarbonate sollen in der Regel Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  von 10 000 bis über 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 haben.

- Als geeignete Alkali- oder Erdalkalisalze gemäß Komponente 5 A) im Sinne der Erfindung sind die in der deutschen Patentanmeldung P 29 311 72.6 (Le A 19 826) als interne Antistatika genannten Alkali- oder Erdalkalisalze der allgemeinen Formel (1)



10 mit

A = Arylrest mit 1-4 aromatischen Ringen,

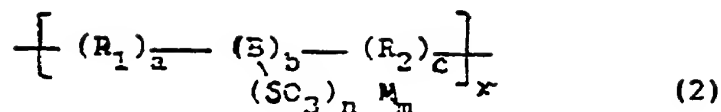
R = C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl, Cycloalkenyl,

M = Kalium, Natrium oder Lithium bei m = 1 und n = 1,

15 M = Magnesium, Calcium oder Barium bei m = 1 und n = 2,

y = eine ganze Zahl von 1-4,

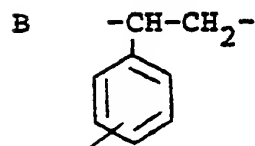
oder Alkali- oder Erdalkalisalze polymerer aromatischer (Poly)-sulfonsäuren der allgemeinen Formel (2)



mit

$R_1$     $C_2-C_6$ -Alkylen,

5    $R_2$     $R_1$  oder ein von  $R_1$  unterschiedlicher  $C_2-C_6$ -  
Alkylenrest,

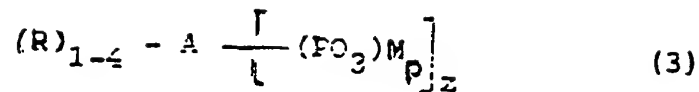


$M, n, m$    entsprechend der Bedeutung der Formel (1)

$a, b, c$    ganze Zahlen  $\geq 1$  mit der Maßgabe, daß  $b = 3$   
bis 30 und  $a + b + c = 100$  sind

10    $x$    eine Zahl der Größe, daß das polymere Salz ein  
mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittelmole-  
kulargewicht)  $\bar{M}_w$  von  $800-10^6$  besitzt,

oder Alkali- oder Erdalkalisalze monomerer aromatischer  
Phosphonsäuren der allgemeinen Formel (3)



mit

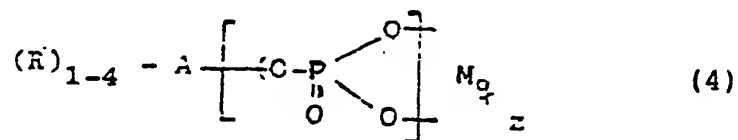
A, R entsprechend der Bedeutung der Formel (1)

M Kalium, Natrium oder Lithium bei  $p = 2$ ,

5 M Magnesium, Calcium, Barium bei  $p = 1$ ,

z 1 oder 2,

oder Alkali- oder Erdalkalisalze monomerer sauren aromatischer Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (4)



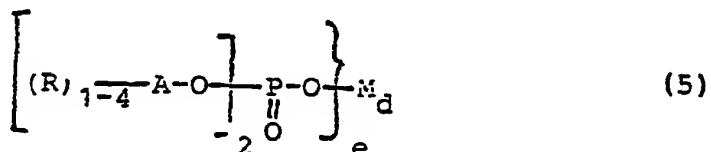
10 mit

A, R, z entsprechend der Bedeutung der Formel (3)

M Kalium, Natrium, Lithium mit  $q = 2$ ,

M Magnesium, Calcium, Barium mit  $q = 1$ ,

oder Alkali- oder Erdalkalisalze monomerer saurer  
aromatischer Phosphorsäureester der allgemeinen  
Formel (5)



5 mit

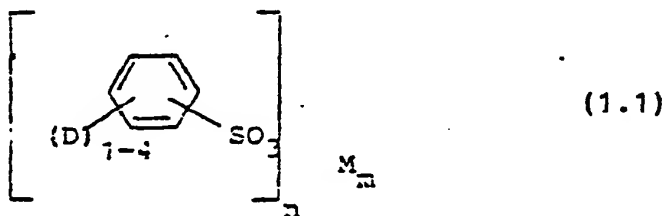
A, R entsprechend der Bedeutung der Formel (5),

M Kalium, Natrium oder Lithium mit  $d = e = 1$ ,

M Magnesium, Calcium oder Barium mit  $d = 1$  und  $e = 2$ .

10 Bevorzugt werden die Lithium- und Calciumsalze der  
allgemeinen Formeln (1) bis (5), deren wäßrige Lösungen  
oder deren Suspensionen in Wasser einen pH-Wert von  
4,5 bis 8,5, insbesondere jedoch die, die einen pH-  
Wert von 5,5 bis 7,5, aufweisen.

15 Besonders bevorzugt werden monomere aromatische Sulfon-  
säuresalze der allgemeinen Formel (1.1)



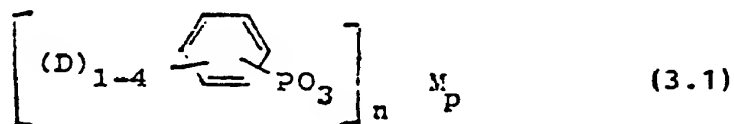
mit

D  $C_4-C_{20}$ -Alkyl, Alkenyl,

M Li und  $m = n = 1$ ,

M Ca und  $m = 1, n = 2$ ,

- weiterhin Lithium- oder Calciumsalze von sulfonierten  
 5 Copolymeren des Styrols mit  $C_2-C_6$ -Alkenen mit einem Styrolanteil von 3 bis 30 Gew.-%, sowie monomere aromatische Phosphonsäuresalze der allgemeinen Formel (3.1)



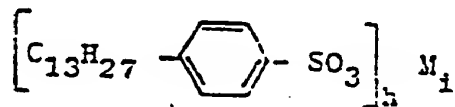
mit

10 D  $C_4-C_{20}$ -Alkyl, Alkenyl,

M Li und  $p = 2$  und  $n = 1$ ,

M Ca und  $p = 1$  und  $n = 1$ .

Insbesondere bevorzugt werden





mit

M Li und  $h = i = 1$ ,

M Ca und  $i = 1$ ,

$h = 2$ ,

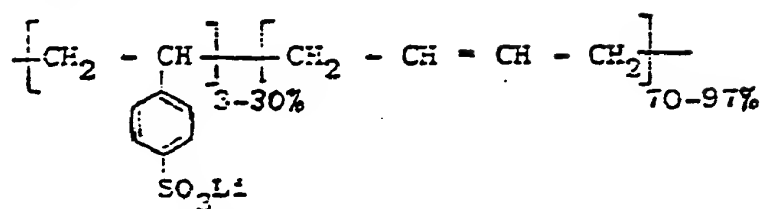


mit

M Li und  $s = 2$   
 $r = 1$ ,

M Ca und  $r = s = 1$ ,

10 sowie

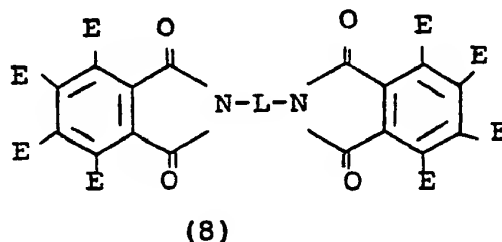
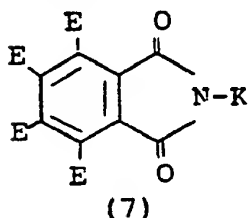


mit einem Molgewicht von  $\bar{M}_w = 10\,000 - 800\,000$  (mittleres Gewichtsmittelmolekulargewicht).

15 Die erfindungsgemäß einsetzbaren Salze der Formeln (1) bis (5) sind, soweit nicht literaturbekannt, durch Neutralisation der entsprechenden freien Säuren mit den entsprechenden Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden in

bekannter Weise, etwa in  $H_2O$  oder  $H_2O$ /Alkoholgemischen herstellbar.

- Erfindungsgemäß geeignete Verbindungen gemäß Komponente B sind vorzugsweise N-substituierte Phthalimide der allgemeinen Formel (7) oder Bisphthalimide der allgemeinen Formel (8)



mit

E H, Cl oder Brom

- 10 K  $C_1$ - $C_{18}$  Alkyl,  $C_2$ - $C_{18}$  Alkenyl,  $C_6$ - $C_{12}$  Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$  Aryl; wobei der Arylrest gegebenenfalls 1-5 Halogenatome (F, Cl oder Br) enthalten kann, oder  $C_7$ - $C_{13}$  Arylalkyl,
- 15 L eine Einfachbindung,  $C_2$ - $C_8$  Alkylen, Cyclohexylen, p-Phenylen oder p-Diphenylen, wobei der Phenylen- oder Diphenylenrest gegebenenfalls 1-4 Halogenatome (F, Cl oder Br) enthalten kann.

- 20 Erfindungsgemäß geeignete Verbindungen gemäß Komponente B) sind neutrale  $C_3$ - $C_{18}$  Alkylester aliphatischer  $C_4$ - $C_{18}$  Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren, oder neutrale  $C_3$ - $C_{18}$  Alkylester aromatischer  $C_6$ - $C_{12}$  Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren.

Beispielsweise seien genannt:

Pentaerythrittetrastearat, Stearinsäureisobutylat,  
Glycerintristearat, Phthalsäuredioctoat, Terephthal-  
distearat oder Naphthalin-1,5-dicarbonsäuredioctoat.

- 5 Erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen gemäß Komponente B)  
sind:

- N-Methyltetrachlorphthalimid,  
N-Phenylphthalimid,  
N-Stearyl-tetrachlorphthalimid,  
10 1,2-Bis(tetrabromphthalimido)-ethan,  
Distearylcarbonat,  
Pentaerythrittetrastearat und  
Phthalsäure-dioctoat.

- 15 Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verbindungen ge-  
mäß Komponente B) sind:

N-Methyl- und N-Stearyl-tetrachlorphthalimid sowie  
Phthalsäuredioctoat.

- 20 So wird beispielsweise die maximale Endaufladung einer  
aromatischen Polycarbonatextrusionsfolie von 0,1 mm  
Dicke (gemessen nach DIN 53486), die 0,5 Gew.-% eines  
Lithiumsalzes der allgemeinen Formel (1) und 0,3 Gew.-%  
N-Methyltetrachlorphthalimid enthält, von etwa 30 KV/cm  
auf <100 V/cm reduziert, wobei die Zugfestigkeit dieser

Folie der einer additivfreien aromatischen Polycarbonat-extrusionsfolie gleicher Dicke entspricht.

Die Einarbeitung der erfindungsgemäß verwendbaren Komponenten A) und B) der synergistisch wirksamen  
5 Stoffgemische in die Polycarbonatformmassen kann gemeinsam als Vorabgemisch oder einzeln in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder einzeln aber gemeinsam nach bekannten Methoden erfolgen.

10 Die Einarbeitung der Komponenten A) und B) kann in Substanz oder als Lösungen wie beispielsweise als Methylenchlorid- oder Methylenchlorid-Chloroform-Lösungen erfolgen.

Die Einarbeitung in die Polycarbonatformmassen kann auch mit der Folienherstellung gekoppelt sein.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen antistatisch ausgerüsteten Polycarbonatextrusionsfolien kann beispielsweise durch gemeinsames Einmischen der antistatisch wirksamen Alkali- oder Erdalkalisalze der allgemeinen Formeln (1) bis (5) und der Verbindungen  
20 gemäß Komponente B) in den benötigten Mengen in die Polycarbonatschmelze auf einem handelsüblichen Extruder mit Entgasungszone erfolgen, der über einen Adapter mit einer Breitschlitzdüse verbunden ist. Nach Austritt der noch plastischen Folien aus der  
25 Düse werden diese auf einem Kühlrost, einer chill-roll-Anlage oder einem Dreiwalzenstuhl auflaufen las-

sen, wobei die Temperatur des jeweiligen Polymeren abgesenkt wird. Dabei erstarren die Folien und können aufgewickelt werden. (Siehe beispielsweise DT-OS 2 437 508).

5 Nach einem ebenfalls gebräuchlichen Herstellungsverfahren kann man die antistatisch wirksamen Alkali- oder Erdalkalisalze der allgemeinen Formeln (1) bis (5) und die Verbindungen gemäß Komponente B) mit einer Teilmenge des aromatischen Polycarbonats zu einem Konzentrat vermischen, um dieses Konzentrat anschließend mit der Restmenge  
10 an aromatischem Polycarbonat in einem Extrusionsgang zu vereinigen, wobei man die antistatischen Polycarbonatfolien mit dem berechneten Gehalt des Antistatikadditivs der allgemeinen Formel (1) bis (5) und dem berechneten Gehalt an Verbindungen gemäß Komponente B) erhält. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen  
15 Extrusionsfolien lassen sich die üblichen Breitschlitzdüsen verwenden. Für blasverformtes Polycarbonat werden die üblichen Blasköpfe verwendet.

Es ist gleichfalls möglich, nach dem Reaktions- und Waschprozeß der Polycarbonatherstellung die synergistisch  
20 wirkenden Komponenten A) und B) in den benötigten Gewichtsmengen in die Polycarbonatlösung einzutragen und nach dem Aufkonzentrieren dieser Lösung über einen Eindampfextruder zu Granulat oder direkt über eine  
25 Breitschlitzdüse zu den erfindungsgemäßen Polycarbonatextrusionsfolien aufzuarbeiten.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Polycarbonatgießfolien

läßt sich nach dem Gießverfahren aus einer gemeinsamen Lösung der Polycarbonate und erfindungsgemäßen synergistischen Mischung in Methylenchlorid oder in einem Methylenchloridchloroformgemisch durchführen. Dieses Verfahren der Folienherstellung wird beispielsweise in der DAS 1 274 274 oder der DOS 2 517 032 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen, auch die Polycarbonatfolien, können außerdem andere Materialien wie Pigmente, thermische Stabilisatoren, Ultraviolettlichtstabilisatoren, Formtrennmittel, Glasfasern und Glaskugeln enthalten (vgl. dazu auch DE-OS 2 721 887 (Le A 18 035)). Die erfindungsgemäß antistatisch ausgerüsteten Polycarbonatfolien lassen sich auf den bekannten Polycarbonatfolieneinsatzgebieten verwenden wie beispielsweise auf den Elektrosektor, insbesondere jedoch zur Herstellung von Streulichtfolien. Die erfindungsgemäß antistatisch ausgerüsteten Polycarbonatfolien sind vor allem auch in Betrieben verwendbar (als Türvorhang), in denen eine elektrostatische Entladung als Zündfunke für brennbare Materialien vermieden werden muß.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen können außerdem für die Herstellung von Polycarbonatfolien für Sonnenschutzschirme für Fensterscheiben verwendet werden, weil es sehr wichtig ist, daß Polycarbonatfolien für derartige Anwendungszwecke antistatisch ausgerüstet sind, um während der Herstellung Schrumpfung zu vermeiden und während des Gebrauchs Staubbefall zu verhindern.

Die Herstellung der in den nachfolgenden Beispielen genannten erfindungsgemäßen Polycarbonatextrusionsfolien sowie die Herstellung der in den Vergleichsbeispielen 2 bis 4 genannten Polycarbonatfolien erfolgte durch

5 Zugabe der antistatisch wirksamen Alkali- oder Erdalkalisalze der allgemeinen Formeln (1) bis (5) und gegebenenfalls der Verbindungen gemäß Komponente B) zu der Polycarbonatlösung nach dem Waschprozeß der Polycarbonatherstellung, Aufkonzentration der Lösung nach einer Vorein-

10 dampfung über einen Eindampfextruder und Extrusion über eine Breitschlitzdüse zu Folien von 0,1 mm Schichtdicke.

Das zur Herstellung der Folien verwendete Polycarbonat war ein aromatisches Polycarbonat auf Basis von Bis-2,2-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), das nach dem








15 Zweiphasengrenzflächenverfahren hergestellt wurde und eine relative Lösungsviskosität von  $\eta_{rel} = 1,32$  besaß. Die Messung der relativen Lösungsviskosität erfolgte bei 25°C in 0,5 Gew.-%iger Lösung in Methylenchlorid. Die in Beispiel 1 genannte Folie ist eine additiv-

20 freie 0,1 mm dicke Extrusionsfolie aus Bisphenol-A-Polycarbonat mit  $\eta_{rel} 1,32$  und dient zum Vergleich.

Die in den nachfolgenden Beispielen beschriebene Prüfung des Oberflächenwiderstandes  $R_{OA}$  erfolgte nach DIN 53482, die Prüfung der Endaufladung  $E_e$  der Folien erfolgte nach

25 DIN 53486 bei 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 50 %. Die Prüfung des spezifischen Durchgangswiderstandes  $\rho_D$  erfolgte gemäß der Vorschrift VDE 0303 Teil 4.

Tabelle 1: Beispiele (die Gew. %-Angaben beziehen sich auf 100 Gew. % des Gesamtpolycarbonatmischung)

Bsp.	Additiv	Gew. %	Carriersubstanz	Gew. %
1	-	-	-	-
2	$C_{13}H_{27}$ -  -SO <sub>3</sub> Li	2	-	-
3	$C_{13}H_{27}$ -  -SO <sub>3</sub> Li	1	-	-
4	$C_{13}H_{27}$ -  -SO <sub>3</sub> Li	0,5	-	-
5	$C_{13}H_{27}$ -  -SO <sub>3</sub> Li	0,5	N-Methyltetrachlorphthalimid	0,3
6	$C_{13}H_{27}$ -  -SO <sub>3</sub> Li	0,5	Pentaerythrittetrastearat	0
7	$C_{13}H_{27}$ -  -SO <sub>3</sub> Li	0,5	N-Phenylphthalimid	0,3
8	$C_{13}H_{27}$ -  -SO <sub>3</sub> Li	0,3	N-Stearyltetrachlorphthalimid	0,2

0034265

- 23 -



Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel	Additiv	Gew.-%	Carriersubstanz	Gew.-%
9	$\left[ \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3 \right]_2 - \text{Ca}$	0,5	1,2-Bis(tetrabromphthalimid)äthan	0,3
10	$\left[ \text{C}_8\text{H}_{17} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{PO}_2\text{Li} \right]_2$	0,5	Phthalsäuredioctat	0,3
11	$\text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{PO}_3\text{Ca}$	0,5	N-Methyltetrachlorphthalimid	0,3
12	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH} \left( \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{Li} \right) \right]_2 \left[ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_8$ $\bar{M}_w = 600.000$	0,5	N-Methyltetrachlorphthalimid	0,3

Tabelle 2: Vergleich der antistatischen Folieneigenschaften:

Bsp.	Reibungspartner (50 Reibungen)	Endaufladung $E_e$ (V/cm)	Oberflächenwider- stand $R_{OA}$ ( $\Omega$ )
1	Polyacrylnitrilgewebe (PAN)	+ 24000	$10^{14}$
1	Polyamid-6-Gewebe (PA-6)	+ 30000	$10^{14}$
2	PA-6	< + 100	$3 \cdot 10^{10}$
2	PAN	< - 100	$5 \cdot 10^{10}$
3	PAN	- 1300	$4 \cdot 10^{10}$
3	PA-6	- 450	$4 \cdot 10^{10}$
4	PA-6	- 3730	$10^{11}$
4	PAN	< + 1780	$10^{11}$
5	PAN	< + 100	$6 \cdot 10^{10}$
5	PA-6	< - 100	$5 \cdot 10^{10}$
6	PA-6	< - 100	$5 \cdot 10^{10}$
6	PAN	< - 100	$6 \cdot 10^{10}$
7	PAN	< - 100	$4 \cdot 10^{10}$
7	PA-6	< - 100	$5 \cdot 10^{10}$

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel	Halbwertszeit der Entladung $t_H$ (sec)	spez. Durchgangswiderstand $S_D$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
1	$> 3600$	$> 10^{15}$
1	$> 3600$	$> 10^{15}$
2	6	$> 10^{15}$
2	5	$> 10^{15}$
3	30	$> 10^{15}$
3	180	$> 10^{15}$
4	$> 3600$	$> 10^{15}$
4	$> 3600$	$> 10^{15}$
5	-	$> 10^{15}$
5	-	$> 10^{15}$
6	-	$> 10^{15}$
6	-	$> 10^{15}$
7	-	$> 10^{15}$
7	-	$> 10^{15}$

Fortsetzung Tab. 2:

Bsp.	Reibungspartner (50 Reibungen)	Endaufladung $E_e$ (V/cm)	Oberflächenwider- stand $R_{OA}$ ( $\Omega$ )
8	PA-6	$< - 100$	$6 \cdot 10^{10}$
8	PAN	$< + 100$	$5 \cdot 10^{10}$
9	PAN	$< + 100$	$6 \cdot 10^{10}$
9	PA-6	$< - 100$	$5 \cdot 10^{10}$
10	PA-6	$< - 100$	$4 \cdot 10^{10}$
10	PAN	$< + 100$	$5 \cdot 10^{10}$
11	PAN	$< + 100$	$4 \cdot 10^{10}$
11	PA-6	$< + 100$	$6 \cdot 10^{10}$
12	PA-6	$< - 100$	$5 \cdot 10^{10}$
12	PAN	$< + 100$	$5 \cdot 10^{10}$

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel	Halbwertszeit der Entladung $t_H$ (sec)	Spez. Durchgangs- widerstand $S_D$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
8	-	$> 10^{15}$
8	-	$> 10^{15}$
9	-	$> 10^{15}$
9	-	$> 10^{15}$
10	-	$> 10^{15}$
10	-	$> 10^{15}$
11	-	$> 10^{15}$
11	-	$> 10^{15}$
12	-	$> 10^{15}$
12	-	$> 10^{15}$

Tabelle 3

Vergleich der mechanischen Eigenschaften der 0,1 mm dicken Folien der Beispiele 1 bis 12 (die Messung der Zugfestigkeit und der Reißdehnung der Folien erfolgte gemäß DIN 53 455):

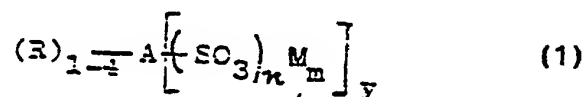
<u>Beispiel</u>	<u>Zugfestigkeit (MPa)</u>	<u>Reißdehnung (%)</u>
1	100	120
2	65	50
3	80	70
4	100	115
5	100	115
6	100	115
7	100	115
8	100	115
9	100	115
10	100	115
11	100	115
12	100	115

Patentansprüche

1. Synergistisch wirksame Stoffgemische bestehend aus

A) 0,1 bis 1 Gew.-Teilen an Alkali- oder Erdalkalisalzen von

A1) einer monomeren aromatischen Sulfonsäure der allgemeinen Formel (1)



mit

10 A = Arylrest mit 1-4 aromatischen Ringen,

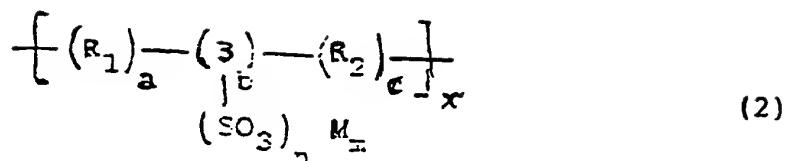
R = C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkenyl,

M = Alkalimetall und m = n = 1,

M = Erdalkalimetall und m = 1, n = 2,

15 y = eine ganze Zahl von 1 bis 4, oder

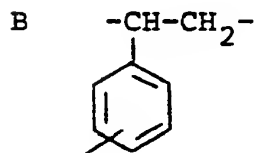
A2) einer polymeren aromatischen (Poly)-sulfonsäure der allgemeinen Formel (2)



mit

$R_1$   $C_2-C_6$ -Alkylen,

$R_2$   $R_1$  oder ein von  $R_1$  unterschiedlicher  $C_2-C_6$ -Alkylenrest,



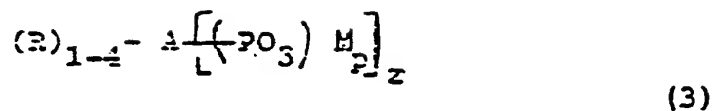
$M, n, m$  entsprechend der Bedeutung der Formel (1),

$a, b, c$  ganze Zahlen  $\geq 1$  mit der Maßgabe, daß  $b = 3$  bis 30 und  $a + b + c = 100$ ,

$x$  eine Zahl der Größe, daß das polymere Salz ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittelmolekulargewicht)  $\bar{M}_w$  von 800 bis  $10^6$  besitzt, oder

A3) einer monomeren aromatischen Phosphonsäure der allgemeinen Formel (3)





mit

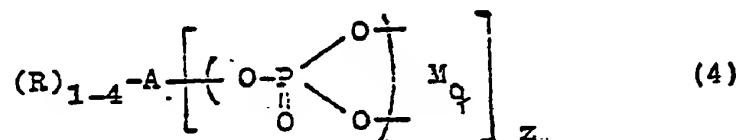
A, R entsprechend der Bedeutung der Formel (1)

M Alkalimetall und  $p = 2$

5 M Erdalkalimetall und  $p = 1$ ,

z 1 oder 2, oder

A4) eines monomeren sauren aromatischen Phosphorsäure-  
esters der allgemeinen Formel (4)



mit

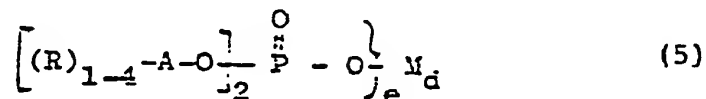
10

A, R, z entsprechend der Bedeutung der Formel (3)

M Alkalimetall und  $q = 2$ ,

M Erdalkalimetall und  $q = 1$  oder

- A5) eines monomeren sauren aromatischen Phosphorsäureesters der allgemeinen Formel (5)



mit

5 A, R entsprechend der Bedeutung der Formel (1),

M Alkalimetall und  $d = e = 1$ ,

M Erdalkalimetall mit  $d = 1$  und  $e = 2$ ,

und

B) 0,05 bis 0,5 Gew.-Teilen an Verbindungen von

10 B1) N-Alkyl-, N-Aryl-phthalimiden oder Bisphthalimiden,  
oder

B2) neutralen  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkylestern aliphatischer  $C_4$ - $C_{18}$ -  
Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren, oder

15 B3) neutralen  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkylestern aromatischer  $C_6$ - $C_{12}$ -  
Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren.

2. Synergistisch wirksame Stoffgemische bestehend aus
  - A) 0,3 bis 0,8 Gew.-Teilen an Alkali- oder Erdalkalisalzen gemäß Anspruch 1.
3. Synergistisch wirksame Stoffgemische bestehend aus
  - 5 B) 0,2 bis 0,4 Gew.-Teilen an Verbindungen von B1), B2) oder B3) gemäß Ansprüche 1 und 2.
4. Verwendung der synergistisch wirksamen Stoffgemische gemäß Ansprüche 1 bis 3 zur antistatischen Ausrüstung von Polycarbonatformmassen.  
10
5. Verwendung gemäß Anspruch 4 zur antistatischen Ausrüstung von Polycarbonatfolien.
6. Verwendung gemäß Anspruch 5 zur antistatischen Ausrüstung von Polycarbonatextrusionsfolien.
- 15 7. Polycarbonatformmassen mit einem Gehalt von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% an Alkalisalzen oder Erdalkalisalzen gemäß Komponente A) und von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% an Verbindungen gemäß Komponente B), wobei die Gewichtsprozentage sich jeweils auf Gesamtgewicht aus Polycarbonat plus Komponente A) plus Komponente B) beziehen, und wobei die Komponenten A) und B) die Bedeutung aus Anspruch 1 haben.  
20

8. Polycarbonatfolien gemäß Anspruch 7.
  9. Polycarbonatextrusionsfolien gemäß Anspruch 8.
  10. Verwendung der Polycarbonatfolien gemäß  
Ansprüche 8 und 9 zur Herstellung von Sonnen-  
schutzschirmen für Fensterscheiben.
- 5